

Шыхалиев Керем Сефи

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАПОЛНИТЕЛЯМИ, СТАБИЛИЗАТОРАМИ,
РАДИАЦИОННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОЛИЭТИЛЕНОВ
И СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНОВ**

Ключевые слова: полиолефины, термоэластопласты, гомогенизация, вальцевания альтакс, сера, полиэтилен высокой плотности, этилен-пропиленовый сополимер, модификация, энтальпия, энтропия, степень набухания.

В работе изучены свойства композиции на основе модифицированных полиэтиленов. Полиолефиновые термоэластопласты были получены на основе этилен-пропиленовых эластомеров и полиэтилена высокой плотности двумя методами, в первом случае в качестве модифицирующего агента использовались серосодержащие соединения (альтакс, сера), во втором – ПДК. Термоэластопласты серии А получили совмещением исходных полимерных компонентов в расплаве на вальцах при температуре валков 433–453° К при зазоре между ними 0,2 мм. После плавления кристаллического термопласта добавляли этилен-пропиленовый сополимер ЭПС и структурирующие агенты. Для достижения хорошей гомогенизации вальцевания осуществлялось в течение 25 минут. Рецептура композиций имела следующий состав (масс. ч.): СКЭПТ – 100; ПЭВП – 10–80; пероксид дикумила 1–2.

Keywords: polyolefins, thermoplastic elastomers, homogenization, rolling altax, sulfur, high density polyethylene, ethylene-propylene copolymer, modification, enthalpy, entropy, degree of swelling.

The properties of a composition based on modified polyethylenes have been studied in the work. Polyolefin thermoplastic elastomers were obtained on the basis of ethylene-propylene elastomers and high-density polyethylene by the two methods: in the first case, as a modifying agent sulfur-containing compounds (altax, sulfur) were used, and in the second – MAC. Thermoplastic elastomers of the series A were obtained as a result of a combination of the original polymer components melt on the mill rolls at

a temperature of 433–453 K° at the gap between them 0.2 mm. After crystalline thermoplastic melting ethylene copolymer problem by EPS and structuring agents were added. To achieve a good homogenization milling was carried out for 25 minutes. Formulation of the compositions had the following composition (pts. wt): EPDM – 100; HDPE – 10–80; dicumyl peroxide 1–2.

В работе излагаются научные основы исследования и свойства не модифицированных, получение модифицированных наполнителями, стабилизаторами, радиационными воздействием и др. полиэтиленов и сополимеров этиленов.

Приводится в основном результаты собственных исследований структуры и свойства модифицированных полиэтиленов, сополимеров этилена термоэластопластов на основе этиленпропиленового эластомера и полиэтиленов.

Даются результаты исследования реологических, деформационно-механических, объёмных, молекулярно-массовых, термических, релаксационных, электрических, электро-физических, термических и др. характеристик не модифицированных, модифицированных полиолефинов и гетероцепных полимеров.

В наших исследованиях определено, что во многих случаях нет необходимости в полном термодинамическом совмещении компонентов в полимер-полимерных системах, поскольку заданные свойства композиции часто достигаются именно благодаря тому, что система оказывается несовместимой. Эта закономерность нами доказана с позиций термодинамической совместимости и особенно коллоидно-химической, представленной в дисперсных системах. В результате наших работ становится все более очевидным, что структура и свойства смесей карбоцепных и гетероцепных полимеров определяются многими факторами, таких как термодинамическое средство компонентов, их молекулярной массой, степенью дисперсности фаз, способностью компонентов к кристаллизации и др.

Композиционные материалы, представляющие собой армированные или наполненные полимеры, играют важную роль в технике. Разработка этих материалов и усовершенствование их свойств составляет комплексную проблему, значительное место в которой принадлежит физико-химии поверхностных

явлений в полимерах. Поэтому проблемы физико-химии наполненных полимеров-это проблемы физико-химии поверхностных явлений в полимерах.

Надежность и долговечность изделий из сшитого полиэтилена можно гарантировать, располагая также данными об изменении свойств этого материала во времени при воздействии различных агрессивных сред как при повышенной, так и при комнатной температуре [1, с. 304; 2, с. 423; 3, с. 224].

При эксплуатации полимерных материалов необходимо учитывать влияние агрессивных жидкостей на их основные свойства. Исследована устойчивость ПЭВП и его стабилизированных образцов к различным типам нефтей и нефтепродуктов. В связи с этим, важно было выяснить влияние стабилизаторов на процессы набухания в нефтепродуктах [1, с. 304; 2, с. 423; 3, с. 224; 4, с. 28; 5, с. 96].

Исследованы 4 типа нефти: Балаханская, Ширванская, Туркменская, Каменноугольная, а в качестве нефтепродуктов автобензин А-72, А-93, дизельное топливо «Л». Образцы ПЭВП погружали в виде пластинок толщиной в 1 мм в герметичную стеклянную посуду, где выдерживали длительное время при комнатной температуре -20°C . Значительное ухудшение прочностных свойств наблюдается у образцов после 12 месячного контактирования с балаханской нефтью, сравнительно худшие свойства проявляют образцы ПЭВП, содержащие ТУ и Тиоалкофена-МБП, как по своим деформационным, так и прочностным показателям. Исходный ПЭВП сохраняет свои свойства на длительный период. Высокую устойчивость проявляют образцы, содержащие стабилизаторы Диафен-НН, Бензон-00 и наполнители [13, с. 81; 14, с. 8; 15, с. 35].

В табл. 1 приводятся результаты набухания ПЭВП и его стабилизированных композиций в различных нефтях и нефтепродуктах. Образцы в сравнительно большей степени набухают в таких нефтепродуктах, как автобензин А-72, А-93. С увеличением времени контактирования степень набухания возрастает. Значительное набухание наблюдается в первые месяцы, затем скорость набухания замедляется, а в некоторых случаях не изменяется. Анализируя данные, можно заметить, что образцы ПЭВП, стабилизированные Диафеном-НН и Бензоном-00 и Тиоалкофеном-МБП, набухают незначительно. Это, по всей видимости связано

с мелкосферолитной структурой указанных образцов ПЭВП, оказывающей сопротивление диффузии нефтепродуктов в полимерный объем.

В нефтях набухание происходит в меньшей степени. Исключение составляет каменно-угольная нефть, в которой набухание исходного ПЭВП через 12 месяцев доходит до 8,4%. В присутствии стабилизатора Диафена-НН набухание за этот период не превышает 2,16%. И в данном случае присутствие стабилизатора дает положительный эффект, заключающийся в уменьшении степени набухания в различных нефтях и нефтепродуктах. Немаловажное значение при этом приобретает изменение физико-механических свойств образцов после длительного воздействия вышеуказанных сред.

Таблица 1

Степень набухания ПЭВП и его стабилизированных образцов
в нефти и топливах при температуре + 20⁰ С, масс. %

	Среда	№ПЭВП				ПЭВП+ТУ				ПЭВП+ Бензон -00				ПЭВП+Тиалкофен-МБП				ПЭВП+Диафен-НН			
		Время наблюдения, месяц																			
		1	4	8	12	1	4	8	12	1	4	8	12	1	4	8	12	1	4	8	12
1.	Балахан-ская нефть	1,69	1,82	2,16	2,22	1,73	1,91	2,08	2,15	1,72	1,86	1,88	1,95	1,41	1,54	1,66	1,62	1,70	1,80	1,88	1,92
2.	Шир-ванс-кая нефть	1,67	1,97	2,23	2,52	1,71	2,38	2,41	2,34	1,70	2,18	2,45	2,54	1,38	1,65	1,94	2,01	1,68	2,14	2,39	2,48
3.	Ка-менно-уголь-ная нефть	4,94	6,16	7,36	8,41	5,80	7,05	7,45	7,96	1,50	1,69	2,08	2,21	6,52	6,68	6,84	6,78	1,44	1,65	2,04	2,16
4.	Турк-менс-кая нефть	1,34	1,72	2,01	2,42	2,31	1,08	1,50	1,64	1,26	1,33	1,37	1,44	1,01	1,24	1,36	1,34	1,23	1,28	1,32	1,40
5.	Авто-бензин А-72	4,33	4,62	4,50	4,90	3,62	3,85	4,12	4,10	3,52	3,59	3,95	4,03	3,75	3,96	3,84	4,02	3,50	3,55	3,81	4,0
6.	Авто-бензин А-93	4,30	4,72	5,03	4,81	3,72	3,74	4,20	4,30	3,59	3,68	3,92	4,01	3,77	3,86	3,95	4,18	3,61	3,74	3,89	4,05

7.	Ди- зель- ное топли- во	1,85	2,02	2,60	3,80	1,12	1,43	1,78	1,80	1,11	1,20	1,47	1,71	1,15	1,52	1,84	1,87	1,08	1,16	1,45	1,68
----	-------------------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

В зависимости от месторождения, нефть оказывает ощутимое влияние на физико-механические свойства (табл. 2) ПЭВП.

Таблица 2

Влияние нефтей различных месторождений на физико-химические свойства ПЭВП и его стабилизированных композиций через 12 месяцев

№	Нефть	ПЭВП		ПЭВП+ Бензон -00		ПЭВП+Диа- фен-НН		ПЭВП+ТУ		ПЭВП+Ти- алкофен- МБП	
		σ_p	$\epsilon, \%$	σ_p	$\epsilon, \%$	σ_p	$\epsilon, \%$	σ_p	$\epsilon, \%$	σ_p	$\epsilon, \%$
1.	Исходные свойства	370	300	375	320	394	420	367	300	454	370
2.	Ширванская нефть	382	350	405	850	405	350	350	210	370	-
3.	Туркменская нефть	395	350	320	800	370	870	380	—	206	150
4.	Каменно-угольная нефть	368	400	390	730	350	300	340	250	352	-
5.	Балаханская нефть	342	650	338	750	340	900	318	195	295	200

Диэлектрические свойства стабилизированных полиэтиленов.

Применение стабилизаторов в современной технологии переработки полимеров играет большую роль: они являются не только ингибиторами, но и в отдельных случаях структурообразователями и существенно улучшают эксплуатационные свойства полимеров [6, с. 50; 7, с. 78; 8, с. 54; 9, с. 35; 10, с. 167].

При выборе стабилизаторов для полиэтиленов мы руководствовались результатами исследований, по ингибирующей активности ряда соединений к термоокислению ПЭВП и были выбраны: смесь аминов (диафен+бензон), тиаалкофен МБП.

Выбор оптимального количества стабилизатора производился при сопоставлении диэлектрических свойств ПЭВП, измеренных при различных частотах (табл. 3).

Влияние стабилизаторов на диэлектрические свойства ПЭВП (СД)

№ пар- тий	Индекс рас- плава, г/10 мин, J	Золь- ность, % Z	Стабилиза- тор	Содержа- ние ста- билиза- тора масс. %	Диэлектрические свойства			
					ϵ'		$\text{tg}\delta \times 10^4$	
					$f=10^6 \text{ Гц}$	$f=10^{10} \text{ Гц}$	$f=10^6 \text{ Гц}$	$f=10^{10} \text{ Гц}$
1	6,3	0,08	Тиалкофен- МБП	0,1	2,37	2,32	2,1	2,2
2	—«—	—«—	—«—	0,2	2,34	2,33	3,1	3,2
3	—«—	—«—	—«—	0,3	2,44	2,35	4,5	4,7
4	—«—	—«—	—«—	0,4	2,45	2,35	6,0	6,0
5	—«—	—«—	—«—	0,5	2,47	2,37	7,14	7,4
6	—«—	—«—	—«—	1,0	2,49	2,37	8,9	8,9
7	5,3	0,07	Смесь аминов	0,2	2,37	2,31	3,4	3,4
8	—«—	—«—	—«—	0,1	2,31	2,31	2,7	2,7
9	—«—	—«—	—«—	0,3	2,37	2,27	4,9	4,9
10	6,3	—«—	—«—	0,4	2,30	2,30	6,0	6,0
11	5,3	—«—	—«—	0,5	2,30	2,30	8,8	8,8

Анализ полученных результатов показывает, что тиоалкофен-МБП и смесь аминов могут вводиться в ПЭВП в количестве до 0,2%. При этом диэлектрические показатели остаются в пределах технических требований.

Дополнительная оценка стабилизирующего действия, оказываемого данными стабилизаторами на ПЭВП, проводилась при изучении атмосферного и искусственного старения.

Процесс старения проводилось на везерометре ИП-1–3 и в атмосферных условиях. Периодическая часть образцов снималась и контролировалась на изменение их внешнего вида, окраски, индекса расплава, прочностных диэлектрических показателей. Атмосферное старение проводилось в климатической зоне Апшерона в период июнь–сентябрь, наиболее богатый солнечной радиацией.

Несмотря на насыщенность, в цепи ПЭВП присутствуют аномальные структурные группировки, что облегчает процесс окисления под влиянием ультрафиолетового облучения. ПЭВП содержит карбонильные группы, образующиеся в результате прямого окисления в процессе старения. Кроме того, количество метильных групп в полимере составила 7–15 на 1000 атомов углерода.

В ПЭВП содержится также не менее трех типов углерод-углеродных связей. Это концевые ($R-CH=CH_2$), Внутренние ($R-CH=CH-R$) и боковые $R'' > C=CH_2$ связи. Общее количество ненасыщенности ПЭВП, подвергну- R' того атмосферному старению, составляло от 1 до 3 г/литр.

Образование карбонильных групп, т.е. появление структурных разрушений в ПЭВП сказываются на увеличении диэлектрических потерь. В этих условиях диэлектрическая проницаемость практически не изменяется. Как видно, в начальный период старения индекс расплава уменьшается от 5,3г/10мин до 2,6, а затем растет почти линейно, несколько превышая исходное значение к концу второго месяца.

Полученные данные указывают на одновременность протекания процессов деструкции и структурирования, причем на первых порах доминирует структурирование, сопровождающееся межмолекулярной сшивкой, что находится в полном соответствии с уменьшением индекса расплава и небольшим возрастанием прочности. Возрастание индекса расплава свидетельствует о деструктивных процессах, сопровождающихся уменьшением ММ полиэтилена. Последнее обстоятельство легко объясняет полную потерю прочностных показателей. Так, предел прочности при растяжении в первые 20 суток экспозиции изменяется незначительно, а в последующие 10 суток происходит его уменьшение до 25,0 Мпа, а в первую неделю второго месяца ПЭВП становится практически хрупким, на что указывает и значительная потеря относительного удлинения- с 800% до старения, до- 250% (рис. 1).

В процессе старения в течение 90 суток, образцы нестабилизированного ПЭВП изменяли свою окраску от белого до матово-белого.

Изменение окраски указывает еще раз на структурные изменения, происходящие в процессе старения полимера.

Старение ПЭВП, стабилизированного 0,2% смесью аминов и тиоалкофена, представлено на рис. 1–3.

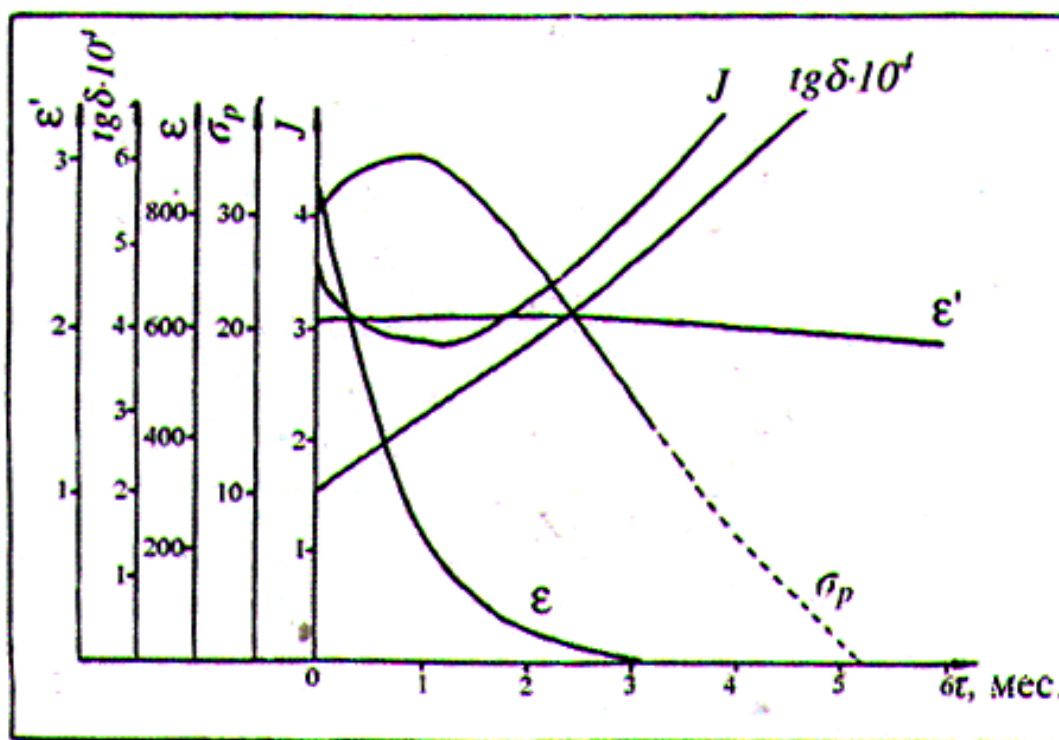


Рис. 1. Изменение свойств ПЭВП в процессе атмосферного старения

Предел прочности при растяжении, как и в случае нестабилизированных образцов, вначале растет, достигая величины 32 МПа, и к исходу первого месяца экспозиции в атмосферных условиях, а в силу с ростом времени экспозиции наблюдалось увеличение ММ массы полимера, контролируемого по величине индекса расплава. В процессе старения тангенс угла диэлектрических потерь линейно возрастает, значение проницаемости несколько падает, а окраска изменяется от матового до темно-желтого. Все это свидетельствует о сложности окислительных процессов, протекающих в полимере под действием солнечного света [11, с. 17].

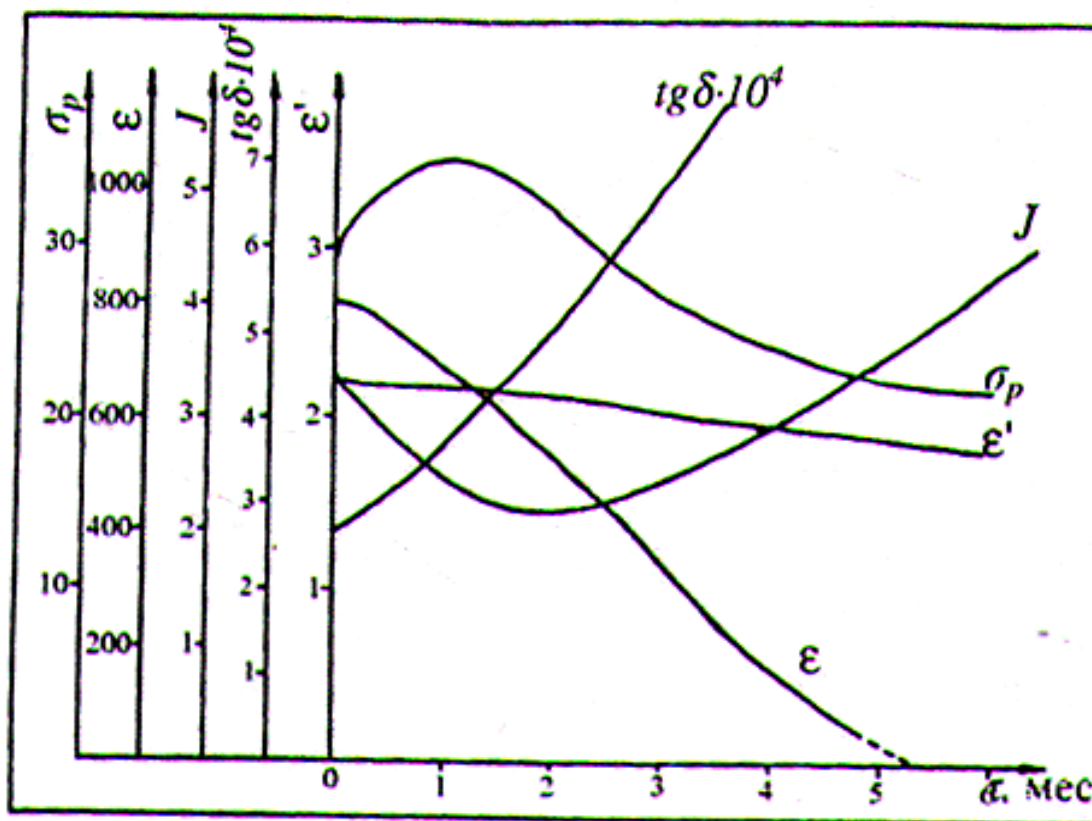
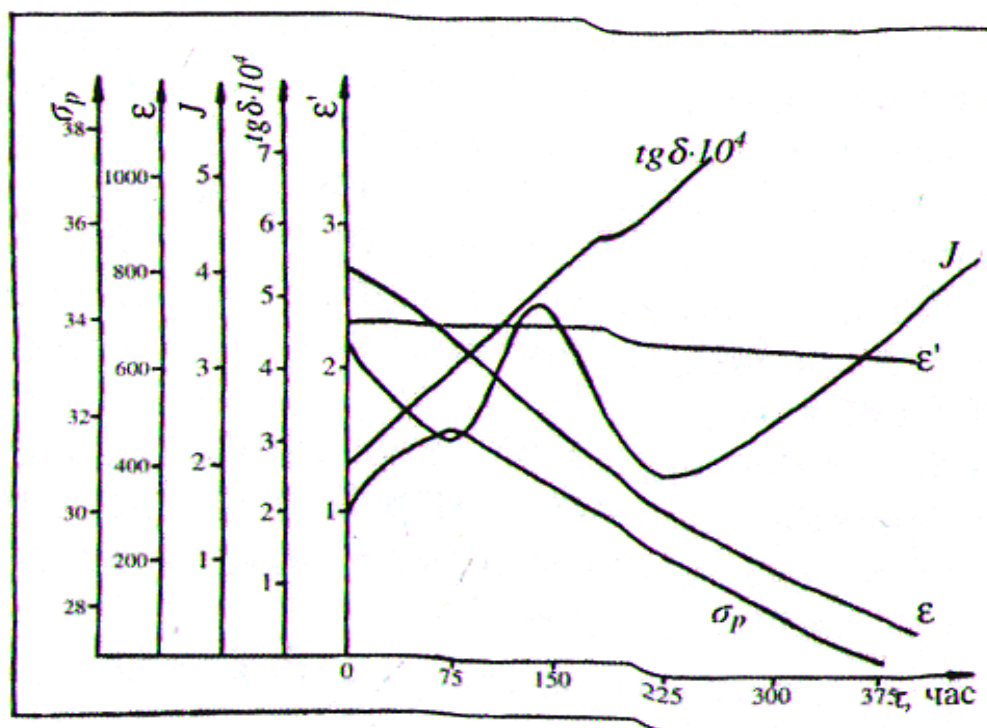


Рис. 2. Атмосферное старение ПЭВП, стабилизированного смесью аминов

Полученные данные свидетельствуют о длительном сохранении диэлектрических показателей в процессе старения.

При использовании смеси аминов и тиаолкофена МБП в качестве стабилизаторов ПЭВП налицо эффективный стабилизирующий эффект. Применение указанных стабилизаторов в 1,5- 2 раза повышает стабильность свойств ПЭВП в атмосферных и в жестких искусственных условиях старения. Однако, меньшая токсичность, меньшая степень окрашивания полимера и сохранение более низких значений $\text{tg}\delta$ при введении в ПЭВП тиаолкофена МБП делает его использование предпочтительным по отношению к использованию смеси аминов. Поэтому, в дальнейшем в разработке композиционных материалов применялся полиэтилен высокой плотности, стабилизированный тиаолкофеном МБП в количестве 0,15% масс.

Одновременно была исследована эффективность применения смеси аминов для предотвращения старения ПЭВП. Результаты представлены на рис. 3.



Время, час.

Рис. 3. Искусственное старение ПЭВП, стабилизированного смесью аминов

ПЭВП после 100 -часовой экспозиции под УФ облучением полностью теряет свою прочность, эластичность и становится хрупким.

Это объясняется деструкцией полимерной цепи и уменьшением ММ, появлением гель-фракции, растворимой фракции полиэтилена после 200-часового облучения уменьшается от 1,6 до 0,6. Сравнительно высокую стойкость к УФ облучению проявляет ПЭВП содержащие стабилизирующие модификаторы-диафен-НН (0,9), бензон-00 (1,25) и ТУ (1,25 масс %), что объясняется возникновением микроориентированных участков вокруг частиц стабилизатора и усилением аморфной фазы.

Введение стабилизаторов-диафена-НН, тиалкофена-МБП и ТУ повышает $T_{пл}$ и $T_{разл}$ ПЭВП, что объясняется образованием менее дефектной мелкокристаллической структуры в присутствии стабилизаторов.

Деструкция высокомолекулярных ($M \times 10^5$) фракций в полиэтиленах после 200 500 часовой экспозиции под УФ-облучением исчезает, что объясняется интенсивной деструкции полимера, но одновременно возрастает содержание гель-фракции до 40%.

Процессы деструкции и структурирования протекают не только в аморфной (2025%), но и в кристаллической фазе полиэтиленов.

Наличие гель-фракции объясняется образованием сетчатой структуры за счет рекомбинации макрорадикалов.

В присутствии стабилизаторов, в частности диафена-НН, в результате диссоциации световой энергии на энергию не способную вызвать химическую деструкцию полимера, происходит частичная их деструкция.

В режиме расплава в процессе ступенчатого охлаждения, скорость уплотнения при ассоциации мелких структур в более совершенные и крупные происходит по установленному механизму независимо от типа стабилизатора.

Стабилизаторы диафен-НН, тиалкофен-МБП и ТУ способствуют резкому увеличению $V_{уд}$ ПЭВП и уменьшению плотности расплава. ПЭВП содержащие указанные стабилизаторы во всем температурном интервале имеют более высокие значения V_c . Стабилизаторы увеличивают скорость образования центров кристаллизации ($T_{кр}$ -124128°С), который составляет 90 мин., исходное ПЭВП-150, в присутствии бензона-00–130, ТУ-130 и тиалкофена- 120 минут. В присутствии стабилизаторов сокращается индукционный период кристаллизации до 6 12 минут, исходный полиэтилен- 12 минут. Полученные результаты имеют практическое значение, так как стабилизаторы, в частности диафен-НН, увеличивают срок службы изделий из полиэтилена, уменьшают индукционного периода кристаллизации и времени полной кристаллизации, ускоряют процесс переработки полиэтиленов, значительно уменьшается время выдержки образца в пресформе.

Реологические характеристики стабилизированного ПЭВП, в отличии от исходного ПЭВП в присутствии стабилизаторов вязкость расплавов значительно уменьшается, в зависимости от напряжения сдвига и уменьшается по мере увеличения τ . Это объясняется формой уклада ассоциатов, образующихся вокруг частиц стабилизаторов и в связи с этим некоторые возрастания энергии активации вязкого течения стабилизированного полиэтилена свидетельствуют о кооперативном перемещении макромолекул.

ПЭВП стабилизированный диафеном-НН, бензоном-00 и тиалкофеном-МБП в автобензине набухают незначительно. Набухание в нефтях происходит меньшей степени, исключение составляет каменно-угольная нефть, в которой набухание исходного ПЭВП через 12 месяцев достигает 8,4% в присутствии диафена-НН, за этот период набухание составляет 2,16%.

Применение смеси аминов и тиалкофена МБП в 1,52 раза повышает стабильность свойств ПЭВП в атмосферных и искусственных условиях старения, что объясняется фазовой реакционной способностью указанных стабилизаторов с активными макрорадикалами систем и их ассоциативным воздействием. Меньшая степень окрашиваемости полимера и сохранение более низких значений $\text{tg}\delta$ достигается при введении в ПЭВП тиалкофена-МБП в количестве 0,15% масс.

Термоэластопласты серии Б получили аналогично термоэластопластам серии А, по следующей рецептуре (масс. ч.): СКЭПТ – 100; ПЭВП – 10 80; альтакс 1,8; сера – 2,0.

Термоэластопласты серии В готовились механическим смешиванием расчетных количеств ПЭВП и СКЭПТ в расплаве вальцеванием. В отличие от существующих в практике методов получения термоэластопласт серии Д (диэлектрические) получались на основе ПЭВП и СКЭПТ-60, синтезированного в специфических условиях: сополимеризация этилена с пропиленом и винилциклогексеном проводилась в присутствии катализаторов диизобутил-алюминий хлорида $\text{iso}-(\text{C}_4\text{H}_9)\text{AlCl}_2$ и триацетилацетона ванадия (AC_3V) при температуре 10°C .

Полученный порошкообразный сшитый продукт имел следующие характеристики: содержание пропилена, % мольн.-47; содержание ВЦГ, % мольн.-1,1; плотность сшивания, моль/л- 10. Композиция на основе сшитого ВЦГ этилен-пропиленового эластомера (СКЭПТ+ВЦГ) и полиэтилена готовились аналогично термоэластопластам серии А и Б.

Исключение из состава в данном случае полярных активаторов, какими являются серосодержащие и пероксидные соединения приводит к улучшению диэлектрических характеристик полиолефиновых термоэластопластов.

Исследовали ИК- спектры полиэтилена высокой плотности, этилен-пропиленового тройного сополимера (3-й компонент – этилиденнорборнен) и термоэластопластов на их основе, содержащих в составе композиций различное количество ПЭВП.

Углерод- углеродную связь полимерной цепочки представляет полоса поглощения при 1100см^{-1} . Информацию о боковых метильных ответвлениях несет полоса поглощения при 1378см^{-1} и рассчитанное для ПЭВП общее число разветвлений, приходящихся на 1000 атомов углерода, составило лишь 4–7, в то время как для СКЭПТ их примерно 200- 300, т.е. во много раз больше. В исходном ПЭВП наряду с алкильными разветвлениями присутствует небольшое количество ненасыщенных винильных (910см^{-1}) и винилиденовых ($3020\text{--}3010\text{см}^{-1}$) связей. Наличие кристаллической фазы фиксировалось дуплетом полос $720\text{--}731\text{см}^{-1}$. Определение отношения величин интегрального поглощения обоих компонентов дуплета данного полимера для оценки степени кристалличности нами не проводилось ввиду большой погрешности измерения в сравнении с рентгенофазовым методом.

В этилен-пропиленовом эластомере СКЭПТ-60 присутствует полоса маятникового колебания CH_2 -группы при 720см^{-1} , в то же время отсутствие дублета $720\text{--}731\text{см}^{-1}$ указывает на его аморфность. Количество пропилена в цепи характеризовалось по интенсивности полосы 1378см^{-1} . О наличии диена в полимерной цепи свидетельствует полоса в области 3045см^{-1} .

Для ТЭП отмечено уменьшение интенсивности полос поглощения, присутствующие исходному эластомеру, однако непропорциональное их изменение позволяет отметить некоторые важные результаты.

С ростом содержания эластомера в ТЭП характерные для него полосы поглощения при 720, 620, 870, 930, 1150, 1380, 1460, 70, 2725, 3180, 4250 и 4310см^{-1} увеличиваются по интенсивности, однако обратные оценочные расчеты содержания ЭПС в ТЭП по интенсивности полос поглощения пропиленового звена, не соответствует практическому его содержанию. Кроме того, наблюдающееся ослабление полосы при $690\text{--}900\text{см}^{-1}$, которая относится к концевым

винилиденовым группам $\text{H}_2\text{C}=\text{C}'\backslash$ в ЭПС, в совокупности с непропорциональным изменением полосы при 1150см^{-1} свидетельствует о химических превращениях в процессе приготовления ТЭП.

Об очень малой доли неопределенности во всех сериях ТЭП свидетельствует поглощение в области 15801800см^{-1} , 30203010см^{-1} , 1000см^{-1} ИК- спектры ТЭП серии В показывают, что в данном случае происходит простое наложение спектров, характерных для исходных полимерных компонентов, т.е. наблюдается наличие механической смеси, в то время, как у ТЭП серии Б и Д наблюдается превращение дублета $980/960\text{см}^{-1}$ в синглет при 980см^{-1} , что указывает на взаимодействие эластомерной фазы по двойным связям в процессе модификации. Для ТЭП серии А наблюдается сильное поглощение полосы 1378см^{-1} , характеризующей количество CH_3 - групп.

Отмечено также появление спиртовых полос CH -групп при 3370 , 1040 , 1120см^{-1} , которые вероятно, являются результатом взаимодействия полимерных компонентов с ПДК и указывают на то, что в ТЭП серии А происходит частичное взаимодействие между эластомером и полиэтиленовой фазой. Для подтверждения данного предположения ТЭП подвергались обработке кипящим ксилолом, который является избирательным растворителем кристаллической фазы полиолефина.

Для ТЭП серии Б и Д после выдержки в кипящем ксилоле наблюдается практически полное удаление полиэтиленовой кристаллической фазы из матрицы эластомера, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между полимерными компонентами. В ТЭП серии А даже после длительной выдержки в кипящем ксилоле не удалось полностью удалить полиэтиленовую фазу, что указывает на частичное взаимодействие исходных полимерных компонентов в процессе модификации, повышение содержания ПДК приводит к уменьшению доли экстрагированного количества ПЭ в кипящем ксилоле (табл.4).

Таблица 4

Количество экстрагированного ПЭВП после выдержки ТЭП
в кипящем ксилоле в течение после 72 ч.

Наименование	ТЭП серии А количество пероксида			ТЭП серии Б	ТЭП серии Д
	0,2	0,8	1,0		
Количество ПЭ, экстрагированного из ТЭП, % масс.	97	90,7	81,6	100	100

Таким образом, данные ИК-спектроскопии позволяют заключить, что в ТЭП, в отличие от механической смеси, под действием модификаторов, происходят химические превращения в эластомерной матрице, причем у ТЭП серии Б и Д эти превращения не затрагивают полиэтиленовую фазу. В ТЭП серии А во взаимодействие с модификатором (пероксид дикумила) вступают оба полимерных компонента, что позволяет сделать вывод о частичной прививке ПЭ к эластомеру.

Кристаллическая фаза в ТЭП изучалась рентгенофазовым методом. Степень кристалличности, монотонно снижается с увеличением объемной доли эластомерного компонента для всех серий ТЭП. На дифракционных кривых (рис. 5) образцов серии А, Б и Д, в отличие от образцов серии В (механическая смесь), проявляется некоторый сдвиг дифракционных рефлексов полиэтиленового компонента в сторону меньших углов. Кроме того, дифракционные рефлексy уширяются, что в совокупности с наблюдающимся сдвигом позволяет сделать заключение о том, что при синтезе ТЭП серий А, Б и Д происходит искажение элементарной кристаллической ячейки ПЭ. Произведенный расчет параметров «а», «б» и «с» кристаллической ячейки указанных ТЭП (табл. 5) подтверждает высказанное предположение.

Необходимо также отметить, что с ростом содержания эластомерной фазы на дифрактограмме растет общий фон аморфного гало, однако, при этом обнаруживается тенденция к его сужению и увеличению положения его максимума по шкале интенсивности, т.е., в расположении неупорядоченных молекул ПЭВП и эластомера усиливается степень «ближнего порядка», возможно, за счет

формирования надсегментальных микроупорядоченностей. Это, в свою очередь, свидетельствует о большей степени структурной неупорядоченности ТЭП в сравнении с механической смесью- ТЭП серии В.

Таблица 5

Значения эффективных размеров кристаллитов
и параметров кристаллической ячейки полиолефиновых ТЭП

Серия ТЭП	Степень кристалличности, %	Эффективный размер кристаллитов L, А'	Параметры элементарной ячейки, А'		
			а	в	с
А	40	202	7,41	4,943	2,53
Б	42	202	7,42	4,943	2,53
В	41	200	7,42	4,942	2,53
Д	40	170	7,42	4,972	2,53

Непосредственные исследования морфологических особенностей исследуемых ТЭП были осуществлены методом электронной микроскопии. Это позволило наглядно оценить степень гетерогенности и выявить характер надмолекулярных образований в ТЭП.

Из приведенных электронных микрофотографий, для всех исследуемых серий ТЭП видно характерное образование типичной гетерофазной системы. Увеличение степени кристалличности в ТЭП приводит к образованию сферолитных структур с диффузионными границами. При этом следует отметить, что ТЭП серии А и механическая смесь (серия В) представляют собой более однородные системы, чем другие типы исследованных полимеров (рис. 4).

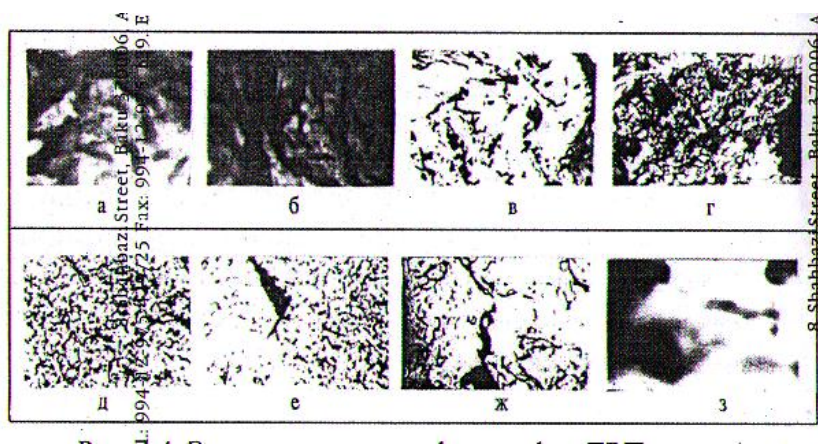


Рис. 4. Электронные микрофотографии ТЭП серии А с содержанием ПЭВП, % масс: 40 (а) и 60 (б); серии Б ПЭВП 40(в) и 60(г); серии Д ПЭВП 20(д), 40(е), 60(ж) и серии В ПЭВП 40(з)

Электронномикроскопические данные показывают, что в области концентраций ПЭВП около 60% наблюдается образование полимерных смесей статического характера, которые, в отличие от смесей матричного хаоактера, имеют неравномерное распределение одной фазы в другой с более крупными доменными включениями. В табл. 6. приведены размеры доменных включений в ТЭП, определенные при съемке образцов методом электронной микроскопии. Эти данные показывают, что в области критических концентраций полиэтиленовой фазы /50–60% масс./ наблюдается значительное увеличение размеров доменных включений, что приводит к разрыхлению межфазного слоя эластомерной матрицы. Дальнейшее увеличение концентрации ПЭВП приводит к обращению полимерных фаз, где непрерывной фазой- матрицей является уже кристаллический компонент, что приводит к увеличению плотности молекулярных упаковок.

Таблица 6

Влияние композиционного состава термоэластапласта серии Д на степень кристалличности и размеры гетерогенных микрообластей

Содержание ПЭВП в ТЭП, % масс.	Степень кристалличности, %	Эффективный размер кристаллитов L, А'	Размеры гетерогенных включений, А'		
			Минимальные	Средние	Максимальные
20	18	150,3	30–40	200	350
30	26	161,5	35–40	420	750

40	40	169,0	35–45	500	900
50	47	180,2	45–50	900	1700
60	54	192,0	45–50	1200	2700

Результаты ДТА исследуемых ТЭП находятся в хорошем соответствии с указанными выше данными. $T_{пл}$ исходного ПЭВП по данным ДТА составляет 136 °С. Этилен-пропиленовые эластомеры не имеют определенной $T_{пл}$ вследствие аморфного строения. По данным ДТА, по мере увеличения содержания аморфной фазы эластомера в ТЭП происходит уменьшение площадей пиков плавления. При этом плавление кристаллических доменов в матрице эластомера у ТЭП серии Б и Д, происходит при температуре на 23 °С ниже, чем у исходного ПЭВП, что характерно для механических смесей и указывает на отсутствие взаимодействия между полимерными компонентами. У ТЭП серии А зафиксировано более резкое падение $T_{пл}$ кристаллических доменов в матрице эластомера ($T_{пл} = 126$ °С); что указывает на частичное взаимодействие между исходными полимерными компонентами. При этом наблюдается и некоторое увеличение эффекта окисления с образованием гидропероксидных групп и уменьшением экзоэффекта, предотвращающей деструкцию образца. Для ТЭП серии Д процесс окисления характеризуется малой интенсивностью с максимумом экзоэффекта при 295 °С. Для механической смеси наблюдается более интенсивный экзоэффект с максимумом при температуре 280 °С, а экзоэффект термоокислительной деструкции занимает промежуточное положение между исходными полимерными составляющими и имеет максимум при 420 °С.

Массовые потери изменяются в следующей последовательности: ТЭП серии Д < ТЭП серии Б < ТЭП серии А. Данные ДТА в совокупности с результатами ИКС показывают, что наличие побочных продуктов распада модификаторов приводит к снижению сопротивления к термоокислительной деструкции ТЭП, например образца серии А. Различная степень несовместимости ПЭВП и СКЭПТ, которая очевидно, вызвана различиями формирования конечных структур ТЭП, в условиях их получения.

Для оценки степени неоднородности была применена методика учитывающая, что ω для предельно неоднородных композиций пропорциональна

объемной доле V кристаллического компонента $\omega = \omega_{v=1}(V)$. Предельно однородные смеси при $V = \text{const}$ имеют степень кристалличности тем меньше, а структурную совместимость тем выше, чем более однородна композиция, и чем более затруднен процесс кристаллизации.

Сравнивая значения экспериментальной кривой $\omega = \omega(V)$ относительно предельных теоретических значений, можно судить о степени совместимости исследуемых композиций. По степени неоднородности полиолефиновые ТЭП можно расположить в следующий ряд: $D > B > A$.

Из приведенных выше исследований структуры ТЭП следует, что данная полимерная система характеризуется гетерогенностью более высокого порядка, чем простые механические смеси. В зависимости от способа получения, ТЭП несколько различаются между собой, причем наибольшей гетерогенностью отличаются образцы серии Д и Б. Образцы серии А занимают промежуточное положение между ними и механической смесью.

Различная степень гетерогенности вышеуказанных полимерных систем вызывает необходимость подробнее рассмотреть вопрос совместимости исходных компонентов, на основе которых формируются ТЭП. Так, в процессе исследования свойств большого ряда смесей полимеров было показано, что фактор совместимости оказывает существенное влияние на фазовое состояние исследуемой системы [3, с. 326; 11, с. 17].

С точки зрения термодинамики, стабильная однофазная система характеризуется уменьшением изобарно-изотермического потенциала ($G < 0$) и описывается известным уравнением:

$$G = H - TS \quad (1)$$

Где H – изменение энтальпии, S – изменение энтропии. Ввиду малости величины TS оценка состояния структуры полимерных систем характеризуется величиной H , причем отрицательные значения ($H < 0$) отвечают совместимости полимеров.

Определить G прямыми методами в процессе смещения полимеров практически очень сложно, а потому степень совместимости определяет косвенными методами по параметру взаимодействия h , который определяется, как:

$$h = V_S / RT (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

где, h параметр взаимодействия по Гильденбранту, δ_1 и δ_2 - параметры растворимости смешиваемых компонентов, V_S - объем смесей [56].

Расчет параметров растворимости для композиций ПЭВП и СКЭП приводит к значениям:

$$\delta_{\text{ПЭВП}} = \delta_{\text{СКЭП}} = 0,81 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{0,5}$$

Несмотря на равенство параметров растворимости для указанных полимеров, вследствие специфики их структуры, может наблюдаться термодинамическая несовместимость, так как выигрыш энтропии в результате смешения двух разнородных молекул компенсирует затраты энергии на разрушение надмолекулярных структур и межмолекулярных связей в исходных компонентах. Таким образом, сложность молекулярного строения полимеров затрудняет, в данном случае, применение термодинамических критериев в оценке степени совместимости, вследствие чего была предпринята попытка применить релаксационную спектроскопию.

Релаксационные процессы в термоэластопластах.

При совмещении происходят интенсивные процессы тепловой подвижности, вызывающие наибольшую диссипацию энергии. В частности, более интенсивными является процесс стеклования, т.е. α -процесс сегментальной подвижности. Проявление областей релаксации, связанных с сегментальной подвижностью, позволяет однозначно определить, гомогенны или гетерогенны данные полимерные системы. Наличие в сложных бинарных полимерных смесях двух главных областей релаксации – стеклования, свидетельствует о гетерогенности системы, в то время как существование одной главной области стеклования свидетельствует о ее гомогенности [1, с. 304; 2, с. 423; 3, с. 224; 4, с. 28; 5, с. 96].

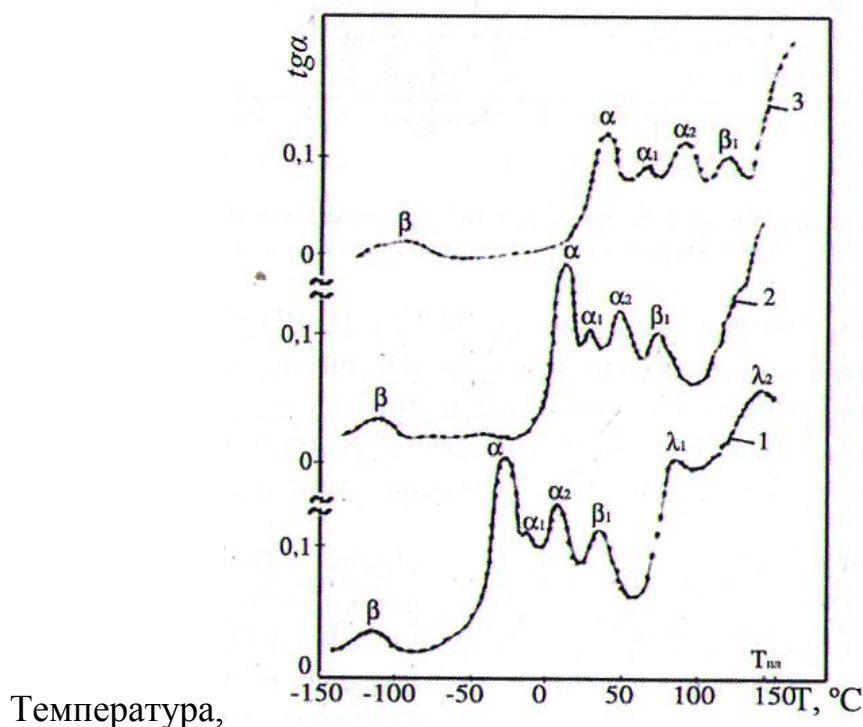


Рис 5. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь в ПЭВП при частоте 2Гц (1), 10Гц(2) и 1000 Гц(3)

Нами были получены температурные зависимости тангенса угла механических потерь при нескольких частот методом вынужденных колебаний. Указанные спектры для ПЭВП и аналогичная им картина потерь в режиме вынужденных резонансных колебаний приведены на (рис. 5–6).

При температурах ниже минус 100°С в ПЭВП наблюдается – релаксационный переход с малой интенсивностью, вызванной реализацией подвижности небольших структурных единиц, т.е. это мелкомасштабный переход с энергией активации 29 30 кДж/моль и величиной предэкспоненты $B_1 = 1,6 \times 10^{-12} \text{ с}$.

Возможность применения уравнения Больцмана-Аррениуса к наблюдающимся релаксационным переходам становится очевидной при рассмотрении зависимостей обратной температуры релаксационных переходов от логарифмов частоты (рис.7), сохраняющий линейность в исследованном диапазоне частот.

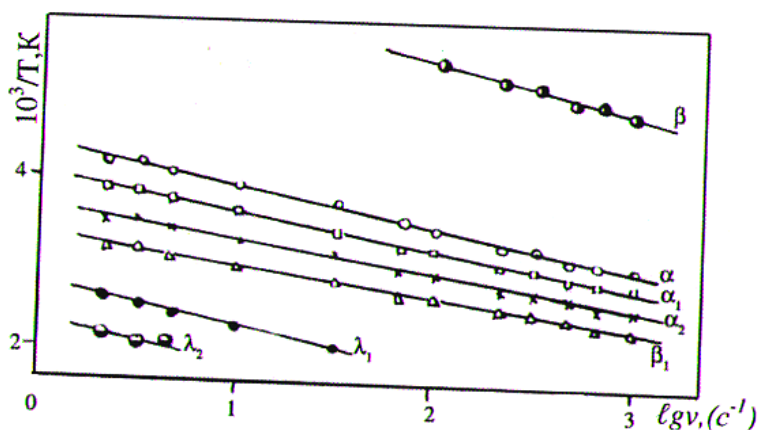


Рис. 5. Зависимость между обратной температурой релаксационных переходов в ПЭВП и частоты

Следующий по температурной шкале релаксационный переход α , связан с сегментальной подвижностью в аморфной фазе ПЭ, которая характеризуется наиболее интенсивным тепловым движением. Это фактически процесс стеклования (рис.5–8). Определенная энергия активации составляет $U_\alpha = 52 \text{ кДж/моль}$, что практически совпадает с известными данными [7, с. 30–33]. Величина предэкспоненты $V_i = 1,6 \times 10^{-12} \text{ с.}$ и объем кинетической единицы $v = 10^{-21} \text{ см}^3$ (7) табл.

Следующие два процесса, т.е. α_1 и α_2 – процессы в ПЭВП относятся к группе α - сегментальной подвижности, т. к. для всех этих процессов кинетической единицей является сегмент/ $V_i = 5 \times 10^{-12} \text{ с.}$ /. Характерные времена релаксации этих процессов различаются ($\tau_\alpha < \tau_{\alpha_1} < \tau_{\alpha_2}$) за счет различия температурных коэффициентов. Данные процессы относятся к переходным слоям от аморфной и кристаллической фазе (α_1 – процесс) и к аморфным участкам фибрилл сферолитов, т.е. кристаллической фазы (α_2 -процесс) причиной множественности α - перехода в полиэтилене, прежде всего, является сложность морфологической структуры, обуславливающей различия в энергетических условиях и изменениях свободы сегментов.

V_i – процессы мелкомасштабная подвижность в кристаллической фазе. Методом релаксации напряжения в ПЭВП обнаружено три медленных релаксационных λ_i - перехода (рис. 8–9) с энергией активации 49 кДж/моль , т.е. близкой к

энергии активации вязкого течения ПЭВП. Размеры кинетических единиц представлены в (табл. 7).

Таблица 7

Характеристики релаксационных переходов в ПЭВП, определенные по совокупности колебаний

Релаксационный переход	Энергия активации, кДж/моль			Коэффициент B_i^{**} , с	Кинетическая единица		
	а	б	в		Объем, V_k , см ³	Средний линейный размер, A^*	Структурные представления
	30	29	—	$1,6 \times 10^{-13}$	2×10^{-22}	5–7	Несколько групп CH_2
1	68	67	—	$1,6 \times 10^{-13}$	2×10^{-22}	5–7	—«—
α	52	51	—	5×10^{-12}	10^{-21}	30–40	20–25 групп CH_2 (сегмент)
α_1 стеклования	54	54	—	5×10^{-12}	10^{-21}	30–40	сегмент
α_2	59	60	—	5×10^{-12}	10^{-21}	30–40	сегмент
λ_1	48	48	49	$5,2 \times 10^{-8}$			Физический узел (микроблоков)
λ_2	48	—	49	$4,9 \times 10^{-7}$			—«—
λ_3	—	—	49	$5,1 \times 10^{-6}$			—«—

а – вынужденные колебания, *б* – резонансные колебания, *в* – релаксация напряжения.

**** точность определения $U(0,5+0,8$ кДж/моль); B_i 20%).

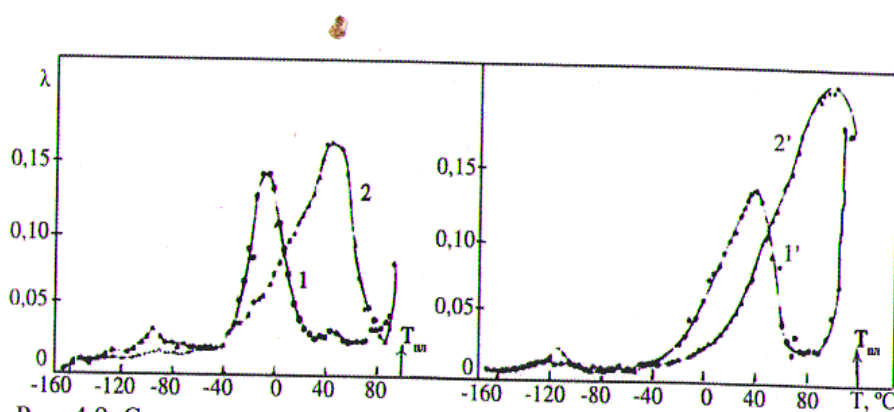


Рис. 6. Спектры внутреннего трения для ПЭВП с различной степенью кристалличности: 1–0,62; 2–0,56; 1'– 0,50; 2'– 0,44

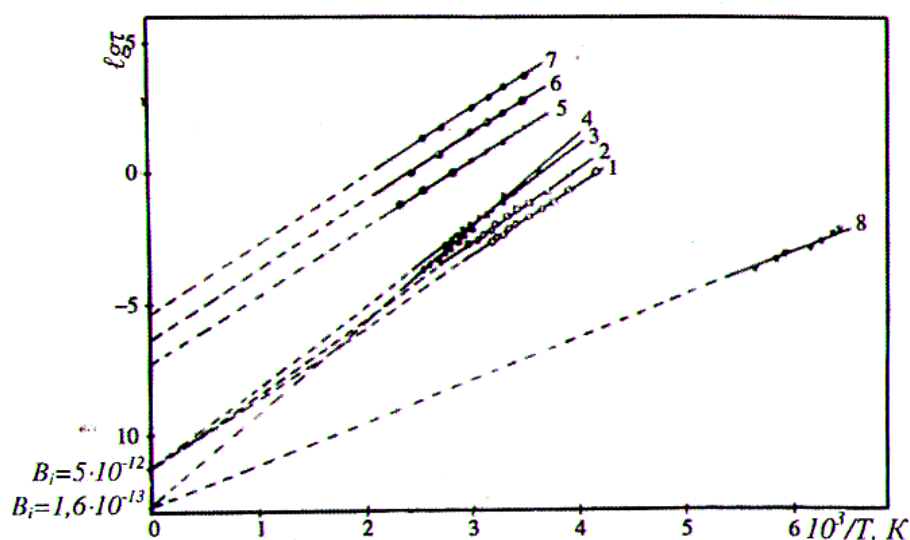


Рис. 7. Зависимость времен релаксации медленных (λ_i) и быстрых релаксационных (α) переходов в ПЭВП от обратной абсолютной температуры (по данным таблицы 7)

Получены спектры внутреннего трения этилен-пропиленового эластомера СКЭПТ-60, слабо сшитого для сохранения формы ПДК (а), серосодержащими компонентами (б) и винилциклогексеном (в).

Область проявления и механизм – процесса в эластомере аналогичен исследованному в ПЭВП. Энергия активации (α) переходов для этилен-пропиленовых эластомеров, независимо от типа поперечной связи, составляет 47–49 кДж/моль (таблица 8). Основной структурной единицей данного процесса является свободный сегмент со средними размерами 30–40 Å и объемом в порядке 10^{-21} см³, что указывает на общность сегментальной подвижности в СКЭПТ с другими эластомерами.

Выше $T(\alpha)$ переход наблюдаются λ_i переходы, которые трактуются как подвижность элементов надсегментальных и надмолекулярных структур. Несмотря на некоторые различия в характере кривых эластомерной матрицы, сшитой различными структурирующими агентами, наблюдается довольно близкие значения времен релаксации λ_i – процессов, определяемых по максимумам переходов на непрерывных спектрах (рис. 8).

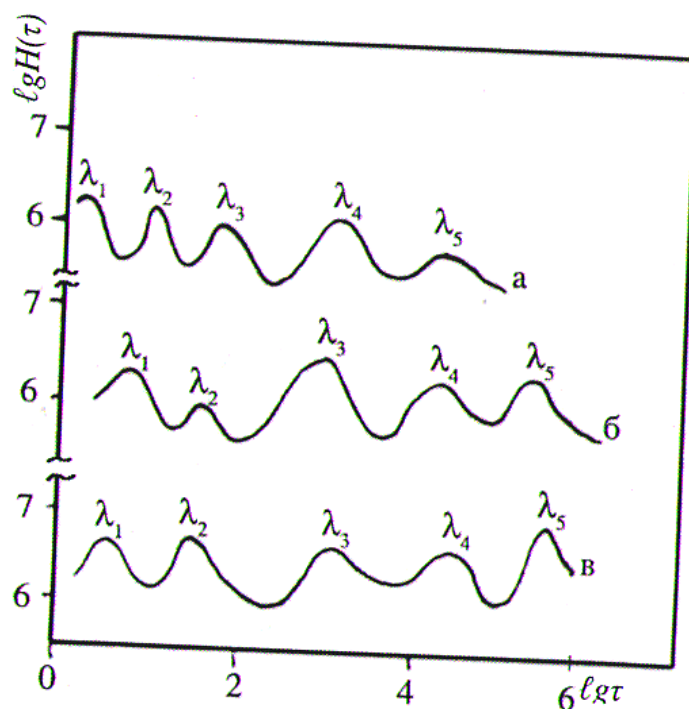


Рис. 8. Непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)$ первого приближения для СКЭПТ, сшитого пероксидом дикумила (а), серосодержащими компонентами (б) и винилциклогексеном (в) а-373⁰К, б-338⁰К, в-308⁰К

В области более высоких температур в зависимости от типа поперечных связей в эластомерной матрице наблюдаются δ_s и δ_c -процессы. Процесс δ_s - является характерным для сульфидных поперечных связей и имеет энергию активации 130 кДж/моль. (СКЭПТ, сшитый серосодержащими соединениями). Процесс δ_c - релаксации относится к химической релаксации поперечных связей типа «С-С», характеризуется энергией активации 150–152 кДж/моль, наблюдается в СКЭПТ, сшитых ПДК и ВЦГ.

Таблица 8

Характеристика релаксационных переходов в СКЭПТ, сшитом ПДК (а), серосодержащими агентами (б) и ВЦГ (в)

Релаксационный переход	Энергия активации U_i , кДж/моль			Коэффициент B_i , С			Размер кинетической единицы, A^*		
	а	б	в	а	б	в	а	б	в
	28	29	28	$1,6 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$	5	+	—
1	40	42	41	$1,6 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$	5	+	—
α	45	46	45	5×10^{-12}	5×10^{-12}	5×10^{-13}	30	+	40

λ_1	46	46	45	$1,1 \times 10^{-7}$	$9,8 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7}$	500	600	550
λ_2	46	46	45	$9,3 \times 10^{-7}$	$5,4 \times 10^{-6}$	$8,5 \times 10^{-7}$	1000	1300	900
λ_3	52	53	54	$8,4 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$	1200	1000	1200
λ_4	59	59	60	$1,0 \times 10^{-7}$	$9,3 \times 10^{-7}$	$9,0 \times 10^{-7}$	900	1200	1100
λ_5	59	59	60	$6,8 \times 10^{-7}$	$6,3 \times 10^{-7}$	$6,7 \times 10^{-7}$	2500	2200	2000
δs	—	132	—	—	$8,2 \times 10^{-14}$	—	—	1–2	—
δc	152	—	150	$3,3 \times 10^{-14}$	—	$3,3 \times 10^{-14}$	2–3	—	2–3

Специфичность структуры, которая возникает при добавлении в этилен-пропиленовую матрицу высококристаллических полимеров типа ПЭВП и характеризуемая, как уже отмечалось, наличием гетерогенности, приводит к резкому изменению релаксационных свойств полимерной системы в целом.

Поскольку наличие кристаллической фазы в смеси существенно влияет на весь комплекс физико-механических свойств подобных полимерных систем, то для сравнения брались ТЭП, которые различались лишь методами получения, т.е. были взяты ТЭП различных серий, содержащие 40% масс полиэтилена.

Представлены температурные зависимости тангенса угла механических потерь ТЭП серии В при различных частот (от $5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до 10 с^{-1}). С ростом частоты наблюдается неравноценное смещение максимумов проявляющихся пиков внутренних потерь вправо по температурной шкале. Произведенные расчеты позволили оценить параметры наблюдаемых тепловых переходов и произвести их отнесение на подвижность конкретных элементов структуры.

Дериватографический исследование структурированного полиэтилена

Данные рентгеноструктурного анализа хорошо согласуется с результатами дифференциально-термического анализа.

На рис. 9 и 10 представлены кривые дифференциально-термического и термогравиметрического анализов, из которых видно, что площадь эндотермического пика, характеризующая температуру размягчения сшитого полиэтилена незначительно меньше, чем для исходного полиэтилена. Этот факт свидетельствует о снижении степени кристалличности (8–10%) структурированного полиэтилена, что является характерным для сшитых полимеров.

Снятые термограммы не только подтверждают факты изменения кристалличности полиэтилена при структурировании, они показывают тепловые

эффекты размягчения и окисления образцов исходного и модифицированного полиэтилена.

Нормальный пик плавления, характерный для несшитого полиэтилена высокого давления появляется при температуре 105–108°C (рис. 9, кривая I). Положение пика плавления на термограммах сшитого полиэтилена (рис. 9, кривые 2–6) практически не изменяются. Последнее согласуется с литературными данными.

Термограммы, приведенные на рис.9 показывают, что сшивание полиэтилена с виниловыми мономерами повышает стойкость полимерной системы к термоокислению соответственно природе мономера.

Из анализа термограмм (рис. 9) следует, что при сшивании полиэтилена с винилацетатом или в присутствии только одной органической перекиси наблюдается некоторое повышение температуры окисления полимера от 350°C для исходного полиэтилена (кривая 1) до 375°C для вышеуказанных систем (кривые 2,6). Уменьшение веса образца при температуре окисления составляет для исходного полиэтилена 38% (кривая 1), а для полиэтилена, структурированного с винилацетатом или только одной органической перекисью -36,4% (кривая 5) и 46,7% (кривая 2) соответственно.

Сшивка полиэтилена с акрилонитрилом (рис. 9, кривая 5) или со стиролом (рис. 4,16, кривая 4) повышает температуру окисления полимера до 400–410°C. На эту температуру приходится 13,6 (рис. 9, кривая 4) и 23% (рис. 4.18, кривая 3) весовых потерь соответственно.

Структурирование полиэтилена с изопропенилстирольной фракцией смещает пик окисления полимера в сторону более высоких температур (410–420°C). Уменьшение веса образца составляет 12%.

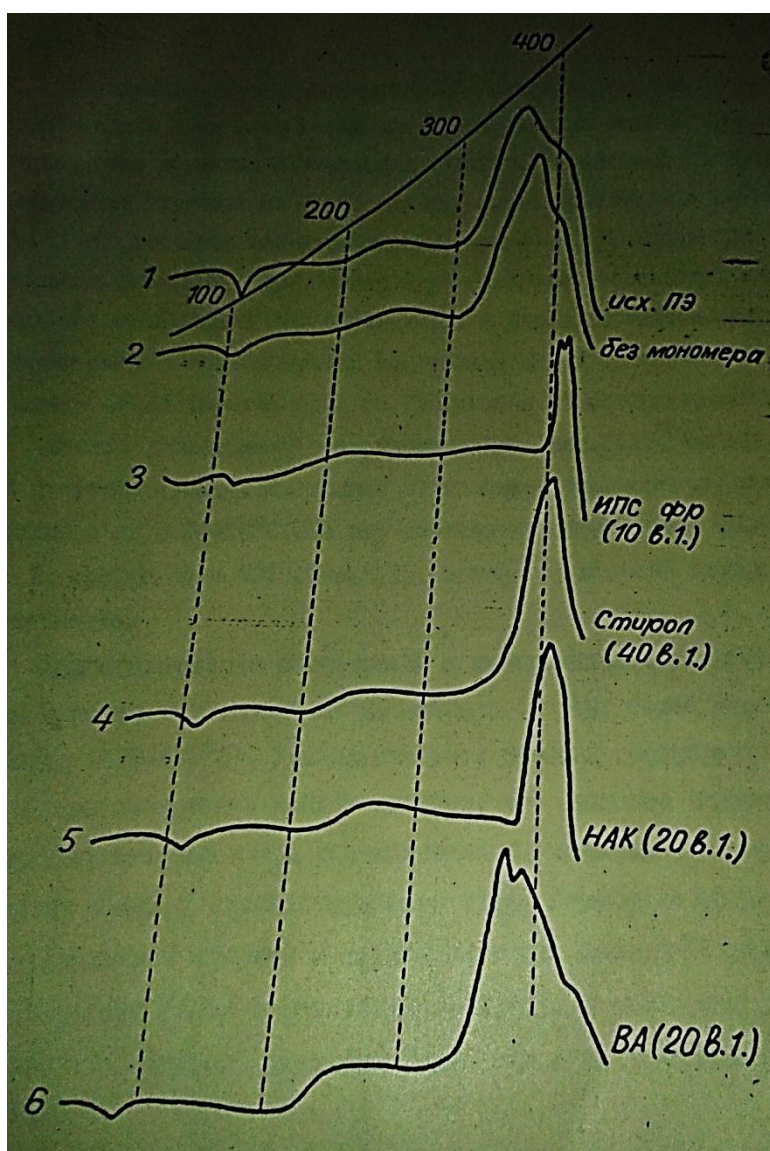


Рис. 9. Кривые ДТА полиэтилена сшитого различными виниловыми мономерами

Из рассмотренных кривых следует, что сшивание полиэтилена с изопропенилстиролом или акрилонитрилом приводит к значительному снижению площади экзотермического пика, повышению стойкости структурированной системы к термоокислению. Последнее подтверждает данные работы о повышении стойкости к тепловому старению полиэтилена, сшитого акрилонитрилом или с изопропенилстирольной фракцией.

Таким образом, методом термографии показано, что температура разложения у модифицированного полиэтилена смещается в область более высоких температур.

Обнаруженный эффект структурной стабилизации связан с возникновением химического взаимодействия между полиэтиленом и виниловым мономером с образованием устойчивой пространственной сетки полимера, в результате чего повышается стойкости полимера к воздействию температур.

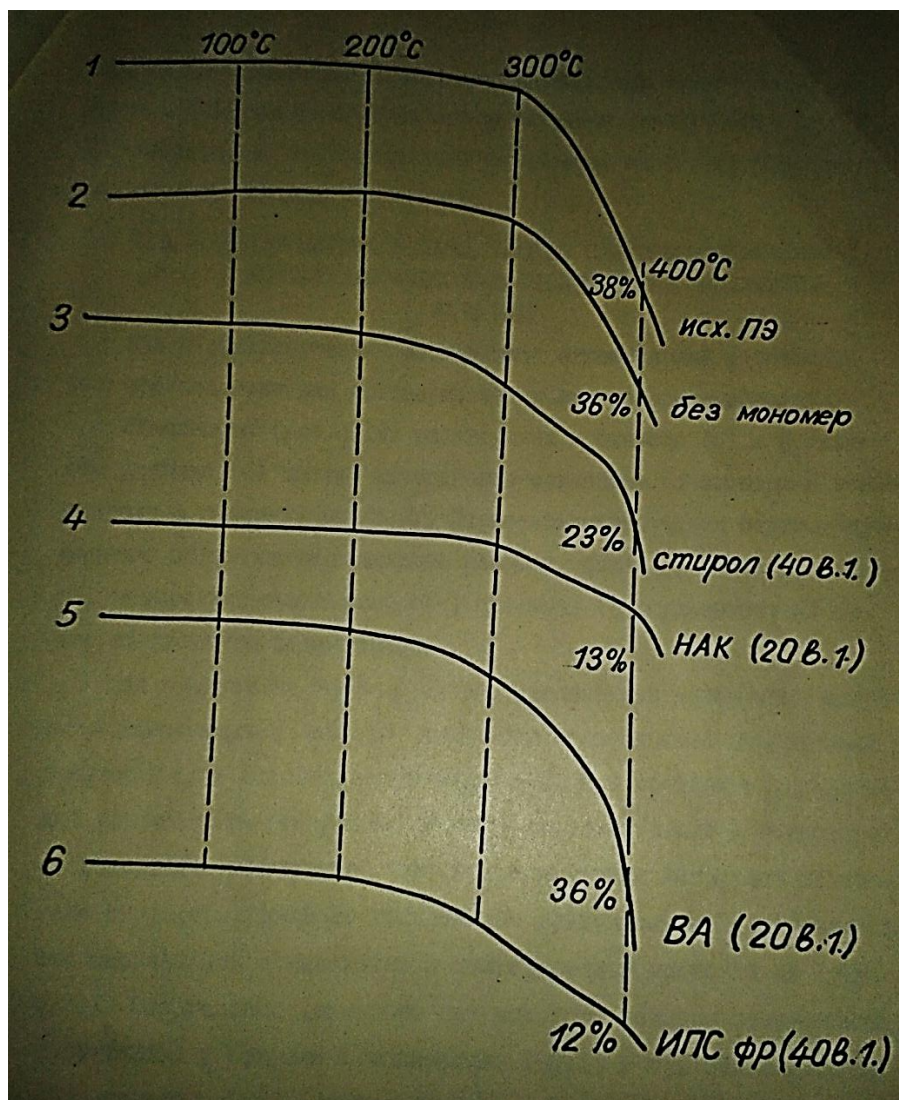


Рис. 10. Кривые ТГА полиэтилена сшитого различными виниловыми мономерами

*Материальный баланс, состав сшитого полиэтилена
и молекулярно-массовое распределение полистирола в нем*

При структурировании полиэтилена одновременно протекает как процесс прививки мономера, так и его гомополимеризация.

ИК-спектры (11) растворимых в бензоле (а) и в кипящем ксилоле (б) частей качественно совпадают со спектрами полистирола и полиэтилена.

Нерастворимость части структурированного полиэтилена в кипящем ксилоле, бензоле, диметилформамиде, четыреххлористом углероде, диоксане (в) указывают на то, что он является гель-фракцией.

Как следует из таблицы 9 с увеличением содержания стирола в композиции количеством химически несвязанного полистирола возрастает, а полиэтилена уменьшается. При построении графической зависимости содержания свободного полиэтилена и полистирола от исходного количества стирола в композиции наилучшие показатели структурированного полиэтилена приходятся на содержание в нем несвязанных полиэтилена и полистирола в пределах 4% (рис. 12). Эти условия достигают при исходном весовом соотношении полиэтилена и стирола в композиции 1:0,45 и при наибольшем выходе нерастворимой фракции сшитого полиэтилена (94%).

В результате исследований установлено, что полиэтилен, сшитый со стиролом, состоит из геля 86,8–94% гомополимеров стирола 0,8–9,3%, полиэтилена 0,7–13,7%.

Методом адсорбционно тонкослойной хроматографии нами сделана попытка косвенного определения молекулярно-весового распределения полистирола, сшитого с полиэтилена по молекулярно-весовому распределению полистирола, находящегося в композиции, но не вступившего в реакцию с полиэтиленом в процессе структурирования.

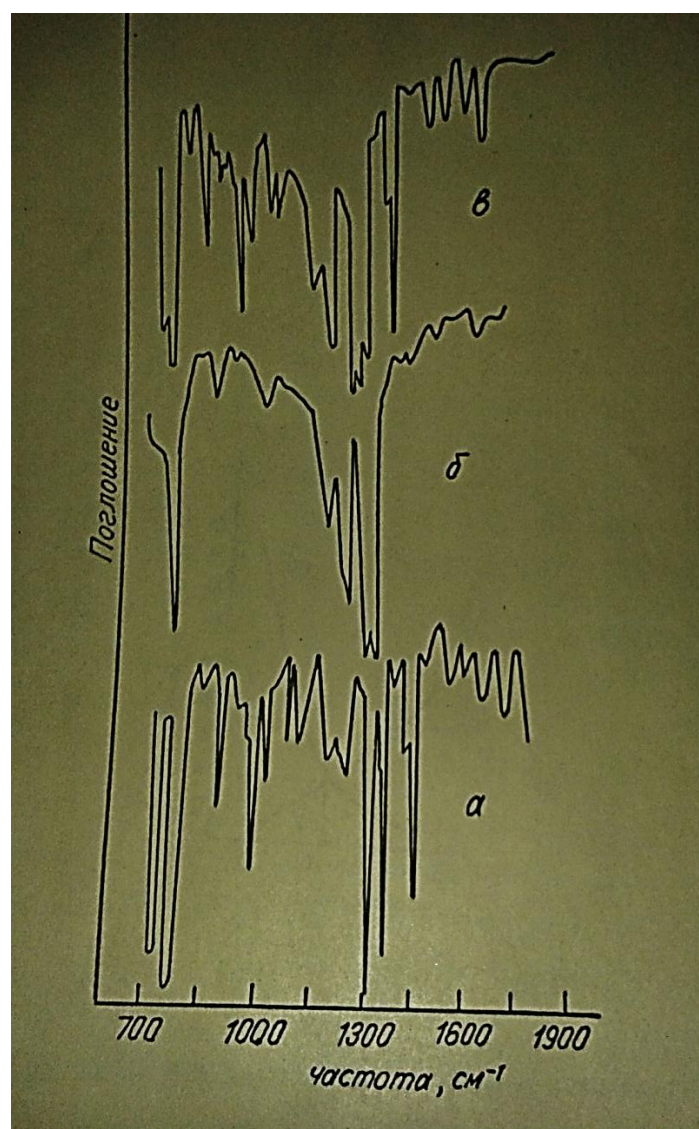


Рис 11. ИК-спектры α -продукта выделенной из растворимой в бензоле части, β -продукта выделенной из растворимой в кипящем ксилоле части, γ -нерастворимого в кипящем ксилоле части

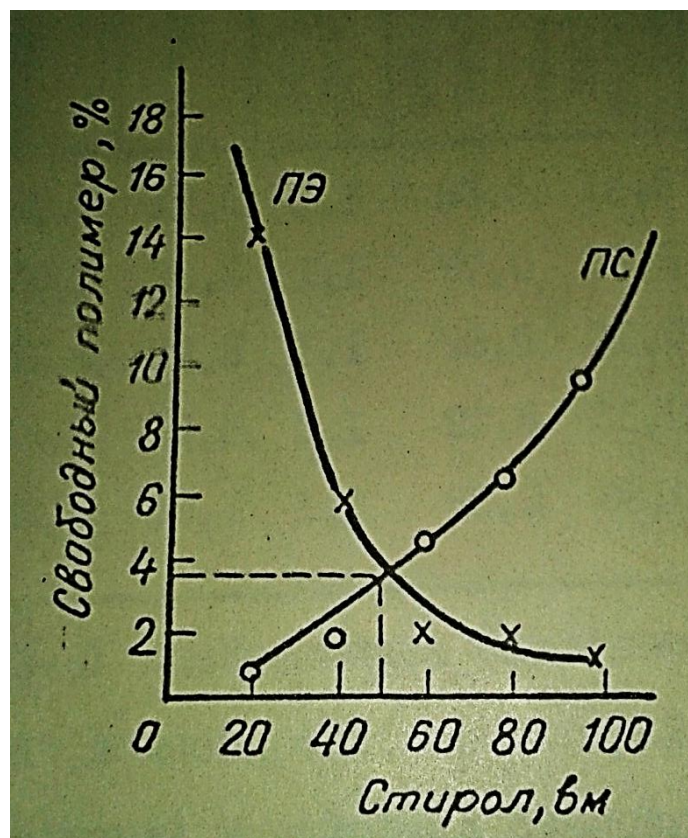


Рис 12. Изменение количества свободного полиэтилена и полистирола в шитом продукте в зависимости от содержания стирола в композиции.

Полиэтилен -100 масс. частей, перекись третбутила-1,3 масс. частей

На рис. 13 представлена зависимость молекулярно-вещного распределения полистирола, из которой видно, что с увеличением содержания стирола в исходной композиции величина молекулярных весов несвязанного полистирола и его полидисперсность возрастает.

Таблица 9

**Влияние содержания стирола на состав
и прочностные свойства сшитого полиэтилена**

Состав композиции, масс.ч. на Свойства, % 100 масс.ч. ПЭ											
Стирол	Перекись третбутила	Полиэтилен	Стирол	Перекись третбутила	Выход композиции, %	Количество полистирола в композиции	Свободного полистирола	Свободного полиэтилена	Геля	Предел прочности (растяжения) МПа	Относит. удл. При разрыве %
20	1,3	81,9	17,0	1,1	98,5	15,5	0,8	13,7	85,8	13,1	480
40	1,3	70,3	70,3	1,1	97,0	25,6	1,2	4,9	93,9	16,6	400
60	1,3	61,4	61,4	1,1	93,5	31,0	4,5	1,5	94,0	16,6	400
80	1,3	54,4	44,5	1,1	91,5	36,0	6,8	0,9	92,3	14,8	380
100	1,3	48,9	50,	1,1	88,0	38,0	9,3	0,7	90,0	14,0	360

Зависимость максимальных значений молекулярного веса полистирола от весового содержания мономера в исходной композиции (рис. 14 и 15) позволяет сделать вывод, что с увеличением содержания мономера количество звеньев с более высоким молекулярным весом увеличивается, максимальная степень сшивки.

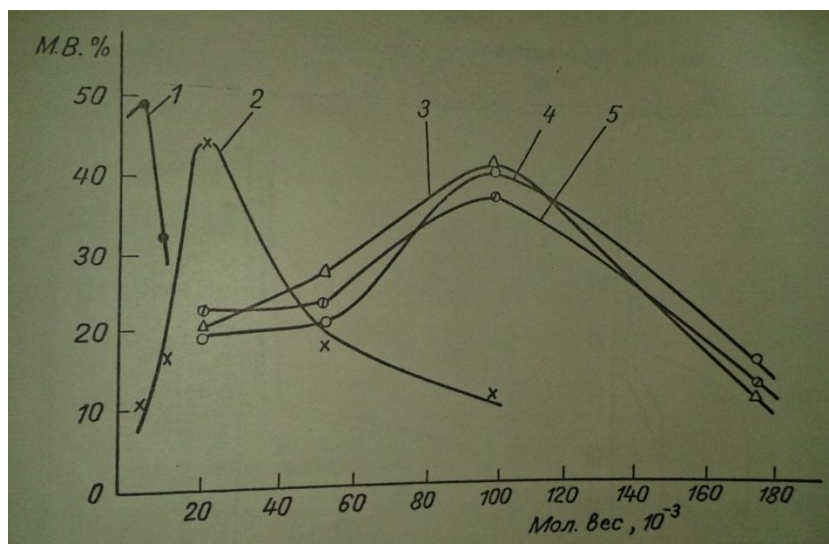


Рис. 13. Изменение молекулярно-вещного распределения полистирола в зависимости от содержания стирола в композиции: полиэтилен 100 масс. частей, перекись третбутила 1,3 масс. частей, стирол: 1–20 масс. частей, 2–40 масс. частей, 3–60 масс. частей, 4–80 масс. частей, 5–100 масс. частей

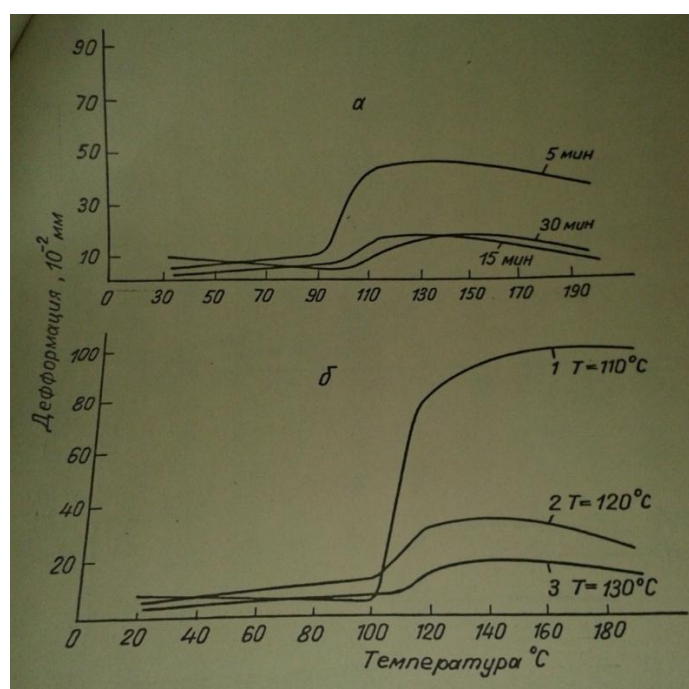


Рис. 14. Влияние времени (а), температуры (б) грануляции на термомеханические свойства полиэтилена модифицированного со стиролом

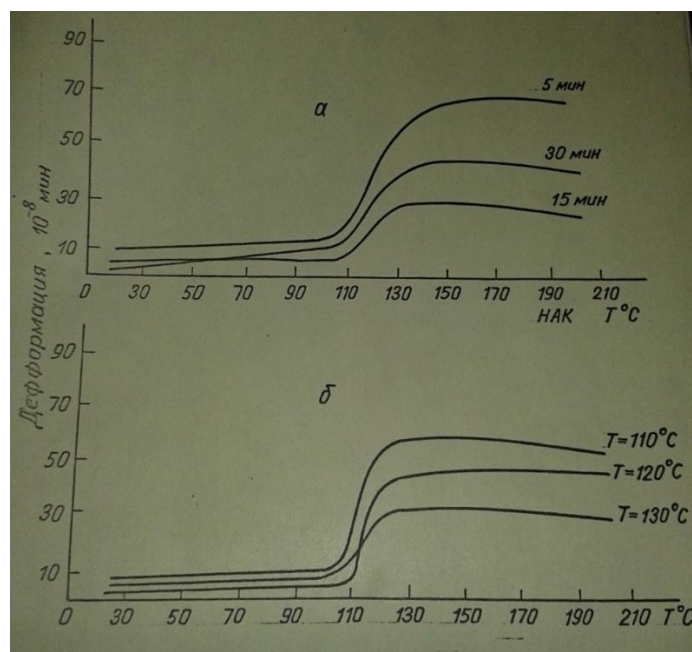


Рис.15. Влияние времени (а) температуры (б) грануляции на термомеханические свойства полиэтилен модифицированного с акрилонитрилом

Список литературы

1. Аббасов А.М. Стабилизация ПЭВП используемого в качестве высоко- и сверхвысокочастотных диэлектрик о-в // Сб. Известий НАН АРГРНЦ. – 2003. – №7. – С. 28–35.
2. Аббасов А.М. Влияние наполнения на энергию активации вязкого течение модификаторов ПЭВП / А.М. Аббасов, М.А. Садыкова // Химия и нефтехимия. – Баку, 2002. – С. 35–40.
3. Amirov Fariz Ali., Shixaliyev Kerem Sefi. Obtaning and application of rubber mixtures based on isopeene (SRI-3) and functional grup polimers.Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – №3–4. – Vienna, 2017. – P. 27–31.
4. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1978. – 340 с.
5. Gesner B.D. Graft copolynerizaionon the structure of the Arafat phase and mechanirmgraftiog polybutadiene rubber. Rubb. Chem. Technol. – V. 38. 3. – 1965. –P. 655.

6. Садыкова М.А. Влияние наполнения на энергию активации вязкого течение модификаторов ПЭВП // Химия и нефтехимия». – Баку, 2002. – №4. – С. 35–40.
 7. Бунятзаде Наполненный полиэтилен с улучшенными свойствами / Бунятзаде, В.А. Сироткина, Е.П. Кузнецова, А.М. Аббасов // Сб. научных трудов. – Л.: ОНПО «Пластполимер, 1986. – С. 81–86.
 8. Бунятзаде А.А. Высоконаполненные композиционные материалы на основе различных сортов полиэтилена: Сб. научных трудов / А.А. Бунятзаде, А.М. Аббасов. – М.: ЦНИИТЭнертехим, 1991. – С. 8–17
 9. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М., 1984. – 63 с.
 10. Кошкарров А.М. Диэлектрическая релаксация полиэтилена в широкой области частот и температур // Пласт. массы. 4. – 1969. – С.54–56.
 11. Садыкова М.А. Влияние наполнения на энергию активации вязкого течение модификаторов ПЭВП // Химия и нефтехимия. – 4. – Баку, 2002. – С. 35–40.
 12. Моисиев Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю.В. Моисиев, Г.Е. Зайков // Химия. – М., 1979. –228 с.
 13. Мильман С. Течение полимеров. – М.: Мир, 1971. – 196 с.
 14. Полимерные смеси. В 2 т. Т. 1 / Пер. с англ. – М., 1981. – 550 с.
 15. Полимерные смеси. В 2 т. Т. 2 / Пер. с англ. – М., 1981. – 453 с.
 16. Принципы создания полимерных композиционных материалов / Ал. Бермен [и др.]. – М.: Химия, 1980. – 240 с.
-

Шыхалиев Керем Сефи – д-р техн. наук, профессор Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Азербайджанская Республика, Баку.
